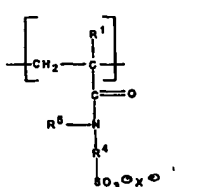
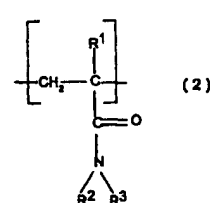


## PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

**INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**

<p>(51) Internationale Patentklassifikation 6 :  <b>C08F 220/58, 220/54, C04B 24/16</b></p>	<p><b>A1</b></p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: <b>WO 99/26991</b></p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: <b>3. Juni 1999 (03.06.99)</b></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: <b>PCT/EP98/07310</b></p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: <b>16. November 1998 (16.11.98)</b></p> <p>(30) Prioritätsdaten:  <b>197 52 093.6      25. November 1997 (25.11.97)    DE</b></p> <p>(71) Anmelder: <b>CLARIANT GMBH [DE/DE]; Brünningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE).</b></p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser CA FR ID): <b>SOFITECH N.V. [BE/BE]; 140, rue de Stalle, B-1180 Uccle-Bruxelles (BE).</b></p> <p>(71) Anmelder (nur für FR): <b>COMPAGNIE DES SERVICES DOWELL SCHLUMBERGER [FR/FR]; 50, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 360, F-92541 Montrouge (FR).</b></p> <p>(71) Anmelder (nur für CA): <b>SCHLUMBERGER CANADA LIMITED [CA/CA]; Monenco Place, 24th floor, 801 6th Avenue S.W., Calgary, Alberta T2P 3W2 (CA).</b></p>	<p>(72) Erfinder: <b>OSWALD, Reinhard; Hockegasse 88a, Tür 2, A-1180 Wien (AT). FRENZ, Volker; Siebenmorgenweg 8, D-55246 Mainz-Kostheim (DE). TONHAUSER, Jürgen; Schwarzgasse 7, D-65375 Oestrich-Winkel (DE). TARDI, Aranka; Montastrasse 6, D-63543 Neuberg (DE). MAROY, Pierre; 2, allée Charles Nicolle, F-78530 Buc (FR). L'ALLORET, Florence; 45, rue Boussingault, F-75013 Paris (FR).</b></p> <p>(81) Bestimmungsstaaten: <b>BR, CA, ID, MX, NO, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</b></p> <p><b>Veröffentlicht</b>  <i>Mit internationalem Recherchenbericht.  Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: <b>CEMENTATION AUXILIARY AGENT</b></p> <p>(54) Bezeichnung: <b>ZEMENTATIONSHILFSMITTEL</b></p>		
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(1)</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>(2)</p> </div> </div>		
<p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to copolymers consisting of a) 1-99 wt. % structural units of formula (1), wherein R<sup>1</sup> = hydrogen or methyl, R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkylene, R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> alkyl or hydrogen and X = ammonium, lithium, sodium, potassium, an amine or a mixture of these substances and b) 99-1 wt. % structural units of formula (2), wherein R<sup>1</sup> = hydrogen or methyl and R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> represent C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub> alkyl independently of each other. The inventive copolymers are characterised in that component b) is not hydrolysed and in that the copolymers are produced by a solution-precipitation polymerisation in a non-aqueous solvent or a water-miscible organic solvent with a low water-content which represents a precipitating agent for the copolymer. The invention also relates to a method for cementing deep well drill holes using a cement slurry containing the following components: a) water of varying salinity, b) cement and c) the inventive copolymer in a concentration of 0.01-5 % by weight of cement, preferably 0.05-0.09 % by weight of cement.</p>		

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copolymere, bestehend aus (a) 1-99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1), wobei R<sup>1</sup> = Wasserstoff oder Methyl, R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylen, R<sup>3</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und (b) 99-1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2), wobei R<sup>1</sup> = Wasserstoff oder Methyl, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, dass Komponente b) nicht hydrolysiert ist, und dass die Copolymeren durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, welches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, hergestellt wurden. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Zementation von Tiefbohrungen unter Verwendung einer Zementschlämme, welche folgende Komponenten enthält: a) Wasser unterschiedlicher Salinität, b) Zement, c) das erfindungsgemäße Copolymer in einer Konzentration von 0,01-5 % bwoc, vorzugsweise 0,05 bis 0,9 % bwoc.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

5

## Zementationshilfsmittel

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf wasserlösliche Copolymerisate,  
Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als Wasserverlustreduzierer  
10 in Zementschlämmen zur Zementation von Tiefbohrungen.

Bei Tiefbohrungen zur Erschließung von Erdöl- und Erdgaslagerstätten ist die  
Verwendung von Bohrspülungen und Zementschlämmen seit langem bekannt.  
Nachdem das Bohrloch eine bestimmte Tiefe erreicht hat, werden sog. Futterrohre  
15 in das Bohrloch eingebracht. Zu diesem Zweck müssen die Futterrohre fixiert  
werden, d.h. in den Hohlraum zwischen dem Gebirge und den Futterrohren wird  
eine Zementschlämme eingepumpt, die zu einem festen Gestein aushärtet. Der sich  
bildende Zementstein muß undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten sein, damit  
kein Gas und/oder Öl aus dem Trägergestein in andere Abschnitte oder bis an die  
20 Oberfläche fließen kann. An den zu verpumpenden Zementschlamm werden hohe  
Anforderungen gestellt. Er soll gut pumpbar sein, d.h. möglichst niedrig-viskos, und  
trotzdem keine Entmischung zeigen. Die Wasserabgabe des Zementschlammes an  
das poröse Gestein während des Pumpvorganges soll niedrig sein, damit sich an  
der Bohrlochwand keine dicken Filterkuchen bilden, die den Pumpdruck aufgrund  
25 der Ringraumverengung so stark erhöhen würden, daß das poröse Gestein  
aufbricht. Außerdem würde der Zementschlamm bei zu hoher Wasserabgabe nicht  
optimal abbinden und für Gas und Öl durchlässig werden. Andererseits muß der sich  
bildende Zementmantel im Ringraum möglichst schnell bestimmte Festigkeiten  
erreichen und beim Abbinden darf keine Schrumpfung auftreten, die zu Fließkanälen  
30 für Gas, Öl und Wasser führt. Eine optimale Einstellung der Eigenschaften des  
Zementschlammes ist nur durch Additive möglich. Die wichtigsten Additive sind  
Verzögerer, Beschleuniger, Dispergatoren und Wasserverlustreduzierer.

Als wirksame Wasserverlustreduzierer von Zement- und Gipsschlämmen werden die  
35 verschiedensten Polymere, Mischpolymere und Kombinationen davon in der Praxis

eingesetzt. Die ersten wirksamen Produkte, die auch heute noch eingesetzt werden, waren Celluloseether auf Basis Hydroxyethylcellulose und Carboxymethylhydroxyethylcellulose. Diese verlieren aufgrund thermischer Instabilität bei Bohrlochtemperaturen über 100°C (212°F) ihre Effizienz. In der Folge wurden viele verschiedene vollsynthetische temperaturstabilisierte Polymere entwickelt und sind heute noch bei den unterschiedlichen Temperaturen und Salinitäten des Zementschlammes im Einsatz.

Polymere als Zusatzmittel zur Reduzierung des Wasserverlustes von Zementschlämmen sind in der Literatur wohlbekannt, wobei bei vielen Wasserverlustreduzieren eine sehr eingeschränkte Aktivität bei hohen Temperaturen besteht.

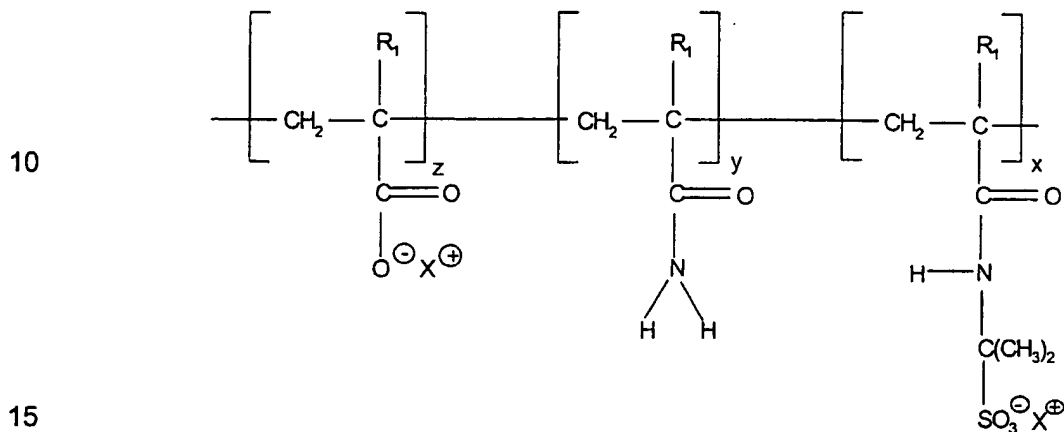
US-2 614 998 beschreibt die Verwendung von teilweise hydrolysiertem Polyacrylamid ( Poly ( Acrylamid - co - Acrylsäure ) als wasserverlustreduzierendes Polymer. Diese Polymere können allerdings zu starken Verzögerungen auf die Abbindezeit des Zements führen und zeigen nur geringe Wirksamkeit bei hohen Temperaturen.

In US-2 865 876, US-2 905 565 und US-3 052 628 ist die Verwendung sulfonierter Polymere als Additive beschrieben. Die dort beschriebenen Polymere und Copolymere unterscheiden sich in der Zusammensetzung deutlich von dem erfindungsgemäßen Copolymeren und haben keinerlei technische Bedeutung erlangt.

US-5 472 051 beschreibt Copolymere aus AMPS und Acrylsäure mit Molekulargewichten kleiner als 5000 g/mol.

US-4 015 991 beschreibt ein Polymer aus AMPS und Acrylamid, wobei mindestens 20 % der Acrylamideinheiten zur Acrylsäure oder einem Salz der Acrylsäure nachträglich verseift werden muß. Dabei besteht das beanspruchte Copolymer aus AMPS, Acrylamid und Acrylsäure, bzw. einem Salz der Acrylsäure. Somit

5 beansprucht US-4 015 991 folgendes Copolymer:



wobei  $x = 10 - 90$  mol Prozent

$y = 10 - 90$  mol Prozent

$z =$  in Abhängigkeit von  $y$   $2 - 90$  mol Prozent,

wobei bei  $z = 0$  nicht ausreichende wasserverlustreduzierende Eigenschaften bei dem durchgeführten Test nachgewiesen werden konnte. Der Nachteil dieses Polymeren ist allerdings ein unerwünschter Einfluß auf die Zementeigenschaften (Reduzierung der Zementstein-Festigkeit) und die verzögerte Wirkung auf die Verfestigung des Zementes. Ein weiteres Problem ist der eingeschränkte

Temperaturbereich für die Anwendung als wasserverlustreduzierendes Polymer. Bei 350°F ist es nachweislich nicht aktiv. In US-4 015 991 wurde gezeigt, daß durch wässrige Polymerisation von AMPS und Acrylamid ohne Verseifungsschritt keine anwendungstechnisch geeigneten Copolymere hergestellt werden können.

EP 0116 671 (= DE 3302168) offenbart die Einführung eines weiteren, neuen Comonomeren zu 5 - 60 Gew.-%, der Verwendung von Vinylamiden (z. B. N-Vinyl-

Methylacetamid). Dadurch konnte der Hochtemperaturbereich der Anwendung wesentlich erweitert werden, allerdings zeigen diese Polymere schlechtere anwendungstechnische Eigenschaften bei Temperaturen unterhalb einer Temperatur von ca. 38°C (100° F).

5

US-5 025 040 beschreibt Copolymere aus AMPS, Acrylamid und mindestens 20 % N-Vinylimidazol als neue Vinylamidkomponenten.

10

US-4 931 489 offenbart Copolymere aus substituierten Acrylamiden und N-Vinylimidazolen ohne die Verwendung von AMPS als Comonomer.

15

EP-A-0 217 608 , US-4 555 269 und EP-A-0157055 beschreiben ein Copolymer aus AMPS und Dimethylacrylamid im molaren Verhältnis 1:4 bis 4:1 als fluid loss-Additiv für salzhaltige ( ungefähr 10 Gew-% ) Zementschlämmen und die Verwendung von AMPS und Acrylsäure in molaren Verhältnis von 1:4 bis 4:1 für den gleichen Zweck.

20

Nach US-5 294 651 werden die Nachteile des Verfahrens von US-4 015 991 durch eine Verbesserung analog zu EP-A-0 116 671 durch die Verwendung eines weiteren Comonomeren, in diesem Fall zyklischer Vinylamide (z.B. N-Vinylpyrrolidon), überwunden. Der Lösungsvorschlag unterscheidet sich nicht wesentlich von dem in EP-A-0 116 671 aufgezeigten Weg.

25

Ein anwendungstechnisch befriedigende Lösung für einen Temperaturbereich von 4°C - 205°C (39°F - 400°F) auf der Basis der in US-4 015 991 offenbarten Monomeren, bzw. ohne Teilverseifung des Acrylamids, wurde bislang nicht beschrieben.

30

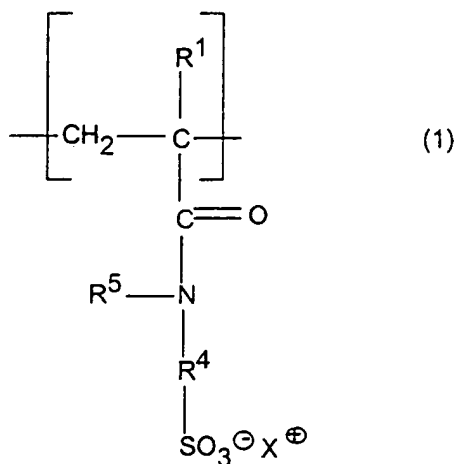
Die Vielzahl der entwickelten Polymere zur Reduzierung der Wasserabgabe macht deutlich, daß es stets problematisch ist, einen anwendungstechnisch optimalen Zementschlamm zu formulieren. Einen wesentlichen Einfluß auf dessen Eignung übt

dabei die Temperatur des Bohrlochabschnittes aus, der zur Zementation vorbereitet wird. Die auf unterschiedliche Temperaturen abgestimmten Polymere stellen große logistische Probleme dar, weil stets ein bestimmter Vorrat an mehreren wasserverlustreduzierenden Polymeren in weltweit verstreuten Lokationen vorgehalten werden muß. Die Aufgabe bestand somit darin, Polymere zu entwickeln, welche den gesamten Temperaturbereich (4°C - 205°C) abdecken können, und für die unterschiedlichsten Zementschlämme, d.h. verschiedene Zementqualität, Salinität des Anmischwassers und Zementschlamm-Dichte, geeignet sind.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die geforderten anwendungstechnischen Eigenschaften durch ein AMPS-Acrylamid-Copolymer erreicht werden können, wenn das Polymerisationsverfahren geändert und auf die nachträgliche Verseifung verzichtet wird und somit ein neues, bislang nicht beschriebenes Polymer hergestellt wird. Dieses Polymer hat außerdem unterhalb von 40°C keine abbindeverzögernden Eigenschaften.

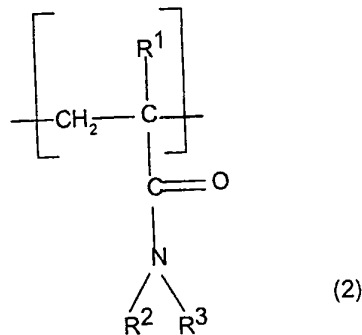
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Copolymere, bestehend aus

(a) 1 - 99 Gew- % Struktureinheiten der Formel (1)



wobei R<sup>1</sup> = Wasserstoff oder Methyl, R<sup>4</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub> Alkyl, R<sup>5</sup> = C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl oder Wasserstoff und X = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und

(b) 99 - 1 Gew % Struktureinheiten der Formel (2)



wobei  $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig voneinander Wasserstoff oder  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) nicht hydrolysiert ist, und daß die Copolymeren durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, welches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, hergestellt wurden.

$\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  bedeuten vorzugsweise Wasserstoff.  $\text{R}^4$  bedeutet vorzugsweise  $\text{C}_2$ - $\text{C}_{10}$ -Alkylen, insbesondere  $\text{C}_3$ -Alkylen.  $\text{R}^5$  bedeutet vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl. Speziell werden die folgenden Substituenten verwendet:

$\text{X}^+ = \text{NH}_4^+$  oder  $\text{Na}^+$ ,

$\text{R}^1 = \text{H}$ ,  $\text{R}^5 = \text{H}$  und  $\text{R}^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^5 = \text{H}$  und  $\text{R}^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3 = \text{H}$ ,

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,

$\text{R}^1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3 = \text{H}$ , oder

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2 = \text{H}$ ,  $\text{R}^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

Die Molekulargewichtsmittel dieser Polymere betragen vorzugsweise 10.000 bis 10.000.000 g/mol, bevorzugt 500.000 bis 5.000.000, insbesondere 1.000.000 bis



4.000.000 g/mol. Als Indikator für das Molekulargewicht dienen die relative Viskosität bzw. der k-Wert. Zur Bestimmung des k-Werts wird das Copolymer in einer bestimmten Konzentration (meist 0,5 %) gelöst und mittels Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter die Ausflußzeit bei 25°C ermittelt. Dieser Wert ergibt die absolute Viskosität der Lösung ( $\eta_c$ ). Die absolute Viskosität des Lösemittels ist  $\eta_o$ . Das Verhältnis beider absoluten Viskositäten ergibt die relative Viskosität

$$z = \frac{\eta_c}{\eta_o}$$

aus den relativen Viskositäten der Funktion der Konzentration kann der k-Wert mittels folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\lg z = \left( \frac{75 \cdot k^2}{1 + 1.5 kc} + k \right) c$$

Die Menge an Struktureinheiten der Formel (1) beträgt vorzugsweise von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere 30 bis 70 Gew.-%. Die Menge an Struktureinheiten der Formel (2) beträgt vorzugsweise 90 bis 10 Gew.-%, insbesondere 80 bis 30 Gew.-%.

Eine wie in US-4 015 991 beschriebene nachträgliche Verseifung ist für die anwendungstechnischen Eigenschaften nicht vorteilhaft (siehe Beispiele 1 - 7, Tabelle 1 und 2), um eine möglichst breite Anwendung von 4°C - 205°C (39°F - 400°F) als Wasserverlustreduzierer zu erhalten. Es wurde sogar gefunden, daß eine nachträgliche Teilverseifung zu nachteiligen anwendungstechnischen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen in Form einer Verlängerung der Zementabbindezeit führt, und daß bei hohen Temperaturen über 120°C (250°F) der Wasserverlust schwer zu kontrollieren ist. Die neuen Polymere können als Wasserverlustreduzierer zwischen 4°C und 205°C in Bohrlochflüssigkeiten, insbesondere in Zementschlämmen und wasserbasischen Bohrspülungen, verwendet werden. Ihre

Wirksamkeit ist auch bei 4°C und 205°C gewährleistet. Das Polymer kann im trockenen Zustand mit anderen pulverförmigen Additiven gemischt werden. Es kann aber auch gelöst zusammen mit anderen flüssigen Additiven dem Anmischwasser zugegeben werden.

5

Die Herstellung der Copolymeren erfolgt durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation (siehe: H.G. Elias, Makromoleküle, Struktur-Eigenschaften-Synthese-Stoffe, Hüthig & Wepf Verlag, 1972, Seite 487). Dabei sind die Monomeren im Polymerisationsmedium ganz oder teilweise löslich, das Polymere ist hingegen unlöslich. Die Umsetzung kann bei Temperaturen zwischen -10 und 100 °C, vorzugsweise zwischen 20 und 70 °C durchgeführt werden.

10

15

Als Polymerisationsinitiatoren kommen alle radikalbildenden Substanzen in Frage, neben typischen Diazoverbindungen und Perverbindungen ist auch eine Initiierung durch ein Redoxstarter, einen Photoinitiator oder durch energiereiche Strahlung (UV, Neutronen, Plasma) möglich. Der Wassergehalt der hier eingesetzten Lösemittel sollte vorzugsweise 10 %, insbesondere 5 % nicht übersteigen. Im Gegensatz zur wässrigen, radikalischen Polymerisation findet man nur eine untergeordnete Abhängigkeit des Produktes von der Art und Menge des verwendeten Initiatorsystems.

20

25

Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen, von denen sich die Struktureinheiten der Formel 1 ableiten, sind Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder Methacrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Bevorzugte Beispiele für die Verbindungen, von denen sich die Struktureinheiten der Formel 2 ableiten, sind Acrylamid, Methacrylamid, Isopropylacrylamid und tert.-Butylacrylamid.

30

Die Polymere fallen als weißer, voluminöser Niederschlag in tert. Butanol an. Zur Isolierung des Polymeren können alle üblichen Verdampfungs-, Trocknungs- und Isolierungsprozesse verwendet werden. Insbesondere kann das Butanol durch eine Druckfiltration oder Destillation vom Produkt abgetrennt werden. Ein geringer

Rückstand an tert. Butanol ist weder aus sicherheitstechnischen noch aus anwendungstechnischen Gründen bedenklich.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Zementation von  
5 Tiefbohrungen unter Verwendung einer Zementschlämme, welche das  
erfindungsgemäße Copolymer in einer Konzentration von 0.01 - 5% bwoc (by weight  
of cement) vorzugsweise 0,05 bis 0,9 % bwoc enthält. Weitere Komponenten der  
Zementschlämme sind Wasser unterschiedlicher Salinität und Zement. Außerdem  
können Dispergatoren, Verzögerer, Beschleuniger, Extender, Entschäumer oder  
10 Silikatderivate als Hilfsadditive verwendet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen  
Copolymere in wasserbasierenden Bohrflüssigkeiten. Diese Bohrflüssigkeit können  
neben den erfindungsgemäßen Copolymeren weitere Additive enthalten. Solche  
15 Additive sind beispielsweise Bentonite, Tonstabilisatoren, Lignin-/Lignosulfonate,  
pH-Stabilisatoren (z.B. Hydroxide), Temperaturstabilisatoren (z.B. Monoethanolamin  
oder sulfonierte synthetische Polymere) und Barit (zur Einstellung der gewünschten  
Dichte).

20 Die folgenden Beispiele beschreiben die Ausführung der Erfindung näher.

#### Beispiele

Die ersten vier Beispiele beschreiben typische Herstellverfahren für das  
erfindungsgemäße Polymer. In den Beispielen wurde das Gegenion und die  
25 Copolymerzusammensetzung variiert. Bei den ersten vier Beispielen konnten durch  
analytische und spektroskopische Verfahren keine signifikanten Mengen von  
Acrylsäure oder Acrylaten festgestellt werden (Verseifungsprodukt des Acrylamid).  
Erwartungsgemäß hat bei diesen Temperaturen und pH - Werten keine Verseifung  
von Acrylamid stattgefunden (siehe auch Beispiel 7). Die anwendungstechnisch  
30 nachgewiesene Wirkung ist daher auf das Poly-(AMPS-co-Acrylamid)  
zurückzuführen.

## Beispiel 1

Copolymerisat aus 70 Gew-% AMPS und 30 Gew - % AM, Ammoniumsalz

5 In einem 3 Liter Quickfitkolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler mit Abgaswäscher, kombiniertes Thermometer / pH Meter und einem Gaseinleitungsrohr werden 1700 g rektifiziertes tert. Butanol vorgelegt und mit 50 ml destilliertem Wasser versetzt. Das Reaktionsgefäß befindet sich in einem Heizbadthermostaten.

10 Dieses Reaktionsgefäß wird mit Stickstoffgas überschichtet und im leichten Stickstoffgegenstrom 245 g Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure AMPS 2404® (eingetragene Marke der Lubrizol) eingetragen. Das AMPS löst sich im tert. Butanol nicht vollständig auf und liegt teilweise als Feststoffdispersion vor. Der pH-Wert dieses Gemisches liegt unterhalb von 1. Durch das Gaseinleitungsrohr wird oberhalb der flüssigen Phase gasförmiges Ammoniak eingeleitet bis der pH-Wert  
15 der Dispersion zwischen 7 und 8 liegt. Nach Erreichen des gewünschten pH-Wert Bereichs wird noch 1 Stunde nachgerührt und der pH-Wert kontinuierlich erfaßt. Das Reaktionsgefäß wird wieder mit Stickstoff überschichtet und es werden 105 g Acrylamid eingetragen. Nach Eintrag des Acrylamids wird erneut der pH-Wert kontrolliert und gegebenenfalls in den Bereich pH 7-8 korrigiert. Es wird für mindestens  
20 1 Stunde ein konstanter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Nach dieser Inertisierungszeit wird der Restsauerstoffgehalt durch eine Sauerstoffelektrode überprüft. Sollte der gemessene Wert an Restsauerstoff in der flüssigen Phase den Wert von 1 ppm übersteigen, muß erneut inertisiert werden bis dieser Wert erreicht wird. Danach werden im leichten Stickstoffstrom 1,5 g AIBN zugegeben und der  
25 Reaktionskessel auf 60 °C erwärmt. Kurz nach Erreichen einer Innentemperatur von 60 °C wird das Einleiten von Stickstoffgas beendet und die Polymerisationsreaktion startet typischerweise nach einigen Minuten, was durch eine Temperaturerhöhung 10 - 15 °C festgestellt werden kann. Ungefähr 30 Minuten nach Einsetzen der Polymerisationsreaktion ist das Temperaturmaximum überschritten und die  
30 Temperatur im Reaktionsgefäß wird durch das Heizbad bis zum Siedepunkt des tert.

Butanols erhöht. Unter leichtem Rückfluß wird die nun viskose Masse zwei Stunden nachgerührt.

- Das Reaktionsprodukt, welches als viskose Suspension von Polymeren im tert. Butanol vorliegt, wird durch Abfiltrieren des tert. Butanols und anschließender Trocknung im Vakuumtrockenschrank abgetrennt.

Ausbeute: 365 g Polymer 1

Ammoniumsalz von Poly (Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

- 10 Trockengehalt: 96 Gew.-% (2,5 % tert. Butanol, 1,5 % Wasser)

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 212

Beispiel 2:

Copolymerisat aus 70 Gew-% AMPS und 30 Gew - % AM, Natriumsalz

15

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt. Anstelle der Zugabe von einer entsprechenden Menge Ammoniak werden 140.5 g Natriumcarbonat nach Zugabe des AMPS zudosiert. Der pH-Wert der Dispersion liegt danach im Bereich zwischen 7 und 8. Ausbeute: 380 g Polymer 2 Natriumsalz von Poly ( Acrylamido-2-

- 20 methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 94 Gew.-%

k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 207

Beispiel 3:

- 25 Copolymerisat aus 60 Gew-% AMPS und 40 Gew - % AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt.

Anstelle der in Beispiel 1 angegebenen Mengen werden 210 g AMPS 2404 und 140 g Acrylamid verwendet.

- 30 Ausbeute: 362 g Polymer 3

Ammoniumsalz von Poly ( Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Trockengehalt: 97 Gew.-% (2,5 % tert. Butanol, 1,5 % Wasser)  
k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 210

Beispiel 4:

- 5 Copolymerisat aus 80 Gew.-% AMPS und 20 Gew.-% AM, Ammoniumsalz

Das Polymer wird analog dem Beispiel 1 hergestellt.

Anstelle der in Beispiel 1 angegebenen Mengen werden 280 g AMPS 2404 und  
70 g Acrylamid verwendet.

- 10 Ausbeute: 368 g Polymer 4  
Ammoniumsalz von Poly (Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)  
Trockengehalt: 94 Gew.-% (2,5 % tert. Butanol, 1,5 % Wasser)  
k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 205

- 15 An Analogie zu US-4 015 991 wurde eine Teilverseifung des Produktes  
durchgeführt. Dabei sollen die anwendungstechnischen Eigenschaften des  
Produktes vor und nach der Verseifung verglichen werden. Die  
anwendungstechnische Ausprüfung macht dabei deutlich, daß die nachträgliche  
Teilverseifung des Produktes keine Vorteile bietet, das Verfahren aber deutlich  
20 aufwendiger und teurer macht.

In Beispiel 7 wird der Effekt des AuflöSENS und der anschließenden  
Walzentrocknung untersucht. Beide Verfahrensschritte führen nicht zu einer  
Änderung des erfindungsgemäßen Polymeren.

- 25 Beispiel 5:

Kontrollierte Hydrolyse des in Beispiel 1 hergestellten Polymeren

50 g des Polymeren 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst.

Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 6,3 g Kaliumhydroxid zu,

- 30 welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Mischung wird auf 60°C erhitzt  
und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe eines

Walzentrockners getrocknet. Durch das Verfahren werden 50 % des Acrylamids zu Acrylsäure hydrolisiert.

#### Beispiel 6

##### 5 Kontrollierte Hydrolyse des in Beispiel 1 hergestellten Polymeren

50 g des Polymeren 1 aus Beispiel 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 3,8 g Kaliumhydroxid in welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Mischung  
10 wird auf 60 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Durch das Verfahren werden 30 % des Acrylamids zu Acrylsäure hydrolisiert

#### Beispiel 7

##### 15 Überprüfung der Verseifungsreaktion und Trocknungsbedingungen

Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt, 50 g des Polymeren werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Die Mischung wird auf 60 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Das Produkt wird mit Hilfe  
20 eines Walzentrockners getrocknet. Es hat keinerlei Hydrolyse stattgefunden.

Wesentlich für eine erfolgreiche anwendungstechnische Ausprüfung ist auch ein möglichst hohes Molekulargewicht. Die direkte Messung des absoluten Molekulargewichts ist nicht trivial, da z.B. die Gelpermeationschromatographie wie  
25 viele andere Verfahren eine vergleichende Methode ist, die auf der Verwendung von einheitlichen Polymerstandards beruht. Solche Modellschubstanzen sind für diese Systeme durch anionische Polymerisation nicht herstellbar. Daher wurde die relative Viskosität als ein Maß für das Molekulargewicht verwendet. Bei dem vorliegenden Verfahren können zu niedrige Molekulargewichte durch eine Verunreinigung sehr  
30 leicht auftreten. Dabei sind vor allem solche Verunreinigungen von Belang, die eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante besitzen, wie z. B. Aldehyde und Oxime,

- aber auch Schwermetallverunreinigungen oder Sauerstoff. Eine solche Verunreinigung wird durch die Zugabe von Dodecylmercaptan simuliert, welches bekanntlich eine relativ große Radikalkettenübertragungskonstante besitzt. Solche Verbindungen können bereits im ppm Bereich die Polymerisation erheblich stören.
- 5 Die Beispiele dienen der Überprüfung einer mindestens erforderlichen relativen Viskosität ( untere Molekulargewichtsgrenze ), um die gewünschten Eigenschaften zu liefern. In Beispiel 8 und 9 wurden solche niedermolekularen Polymere hergestellt.
- 10 **Beispiel 8**  
Copolymerisat aus 70 Gew-% AMPS und 30 Gew - % AM, Ammoniumsalz
- Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.  
Vor der Zugabe des AIBN werden 0.035 g Dodecylmercaptan zugesetzt.
- 15 Die Substanz ist in Butanol löslich und besitzt eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante.  
Ausbeute: 362 g Polymer 7  
Ammoniumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)  
Trockengehalt: 95 Gew.-%
- 20 k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 169
- Beispiel 9**  
Copolymerisat aus 70 Gew.-% AMPS und 30 Gew.-% AM, Ammoniumsalz
- 25 Das Polymer wird analog zu Beispiel 1 hergestellt.  
Vor der Zugabe des AIBN werden 0,07 g Dodecylmercaptan zugesetzt.  
Die Substanz ist in Butanol löslich und besitzt eine hohe Radikalkettenübertragungskonstante  
Ausbeute: 369 g Polymer 1
- 30 Ammoniumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)  
Trockengehalt: 93 Gew.-% (2,5 % tert. Butanol, 1,5 % Wasser )



k-Wert einer 0,5 Gew.-% Lösung: 148

In den ersten Beispielen konnte demonstriert werden, daß die Lösungs-  
Fällungspolymerisation in organischen Lösungsmitteln ein geeignetes Verfahren  
5 darstellt, um wasserverlustreduzierende Polymere herzustellen. Zum Vergleich der  
anwendungstechnischen Eigenschaften dieser neuen Polymere wurde die in  
US-4 015 991 beschriebene Verbindung hergestellt und ausgeprüft:

#### Vergleichsbeispiel 1

10 (nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß US-4 015 991 Copolymerisat hergestellt  
in einer wässrigen Gelpolymerisation 88 Gew.-% AMPS, 12 Gew.-% Acrylamid)

In einem 2 Liter Quickfitkolben mit Ankerrührer, Rückflußkühler mit Abgaswäscher,  
kombiniertes Thermometer / pH Meter und einem Gaseinleitungsrohr werden  
328 g destilliertes und entgastes Wasser vorgelegt und 116,4 g Acrylamido-2-  
15 methylpropansulfonsäure AMPS 2404® zugegeben. Das AMPS wird durch Zugabe  
von 45 g einer 50 % Lösung von Natronlauge (NaOH) neutralisiert. Nach der  
Neutralisationsreaktion erhält man eine klare Lösung mit einem pH-Wert zwischen 7  
und 8. In der so neutralisierten Lösung löst man 14,7 g Acrylamid langsam auf.  
Durch die Reaktionslösung wird wieder 1 Stunde Stickstoffgas durchgeleitet.

20 Danach werden 0.69 g tert. Butylperoxyvalat und 1,0 ml einer  
Eisenammoniumsulfatlösung als Redoxstarterpaar zugegeben. Die  
Eisenammoniumsulfatlösung wird durch Auflösen von 0.098g  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$  in  
500 g Wasser hergestellt. Diese Mischung wird weiterhin bei Raumtemperatur  
gerührt bis nach 1-2 Stunden eine Polymerisationsreaktion eintritt. Durch die  
25 exotherme Polymerisationsreaktion erhöht sich bei adiabatischer Polymerisation die  
Temperatur auf 50 - 60 °C. Nach Durchlaufen des Temperaturmaximums wird die  
Innentemperatur durch den Thermostaten auf 60 °C eingestellt. Es bildet sich ein  
klares, hochviskoses Gel aus. Das Gel wird mechanisch zerkleinert auf einem  
Walzentrockner getrocknet.

30 Ausbeute: 149 g Vergleichspolymer 1

Natriumsalz von Poly-(Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure-co-Acrylamid)

Dieses Grundpolymer sollte gemäß der Ausprüfung nur schlechte wasserverlustreduzierende Wirkung besitzen. Dagegen sollen bei niedriger Temperatur 28°C (100° F) die teilverseiften Produkte gute anwendungstechnische Eigenschaften besitzen. Diese Produkte wurde wie im Vergleichsbeispiel 2 und 3  
5 hergestellt und ausgeprüft.

#### Vergleichsbeispiel 2

(nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß US-4 015 991)

Kontrollierte Hydrolyse des in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymeren

10

45,3 g des Vergleichspolymeren 1 werden in 1500 ml destilliertem Wasser unter Rühren gelöst. Nach vollständigem Auflösen des Polymeren gibt man 1.68 g Kaliumhydroxid in welches zuvor in 20 ml Wasser aufgelöst wurde. Die Mischung wird auf 60 °C erhitzt und eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt.  
15 Das Reaktionsprodukt wird wieder mit Hilfe eines Walzentrockners getrocknet. Damit wird eine 50 % Hydrolyse des Acrylamids erreicht.

#### Vergleichsbeispiel 3

(nicht erfindungsgemäß, hergestellt gemäß US-4 015 991)

20 Kontrollierte Hydrolyse des in Vergleichsbeispiel 1 hergestellten Polymeren

Die Hydrolyse wird analog dem Vergleichsbeispiel 2 durchgeführt. Es wird allerdings die reduzierte Menge von 1,0 g KOH verwendet. Damit wird eine 30 % Hydrolyse des Acrylamids erreicht erreicht.

25 Durch analytische und spektroskopische Verfahren konnten Acrylsäurefunktionalitäten (Acrylsäure oder deren Salze) in der richtigen Größenordnung nachgewiesen werden.

#### Beispiele - Testergebnisse

30 Die Ausprüfung erfolgt gemäß API spec. 10. Im atmosphärischen Konsistometer wird der Zementschlamm bei Untersuchungstemperatur gerührt/konditioniert und

dann bei gleicher Temperatur die Rheologie mit dem FANN Viskosimeter Modell 35SA (bei Hochtemperatur wird bei 93° C konditioniert und Viskosität gemessen) und der Wasserverlust bei unter 120°C mit der Baroid HTHP Filterpresse bzw. bei über 120°C mit dem Stirring Fluid Loss Test Apparatus gemessen. Die

5 Abbindezeiten wurden mit einem HTHP Konsistometer ermittelt.

Tabelle 1 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften von o.g. Beispielen laut API spec. 10 bei 35° C (95° F) im statischen Filtrationstest in der Baroid HTHP Filterpresse. Deutlich wird dabei, daß mit den erfindungsgemäßen Copolymeren

10 eine sehr gute Wasserverlustreduzierung bei niedrigen Temperaturen erzielt werden kann. Natürlich reduzieren bei diesen niedrigen Temperaturen auch die in US-4 015 991 beanspruchten Polymere auf Basis teil-hydrolysiertes Acrylamid-AMPS (= Copolymer aus Acrylsäure-Acrylamid-AMPS), nachgestellt in Vergleichsbeispiel 2 und 3, den Wasserverlust. Aus Tabelle 1 wird jedoch der

15 negative Einfluß auf die Abbindezeit recht deutlich. Vergleichsbeispiel 1 bestätigt den in US-4 015 991 gefundenen Sachverhalt, daß eine Teilverseifung von Acrylamid-co-AMPS Polymeren im wässrigen Polymerisationsverfahren notwendig ist, um den Wasserverlust von Zementschlämmen in adäquaten, praktisch

20 verwertbaren Grenzen (< 100 ml/30 min) bei niedrigen Temperaturen halten zu können.

Die erfindungsgemäßen Polymere haben keinen Einfluß auf die Abbindezeit der Zementschlämme, solange nicht gemäß US-4 015 991 nachträglich das Acrylamid teilverseift wurde. Beispiel 5 und Beispiel 6 stellen erfindungsgemäße Copolymere,

25 welche nachträglich teilverseift wurden, dar. Die Teilverseifung wirkt sich sofort negativ auf eine unerwünschte Verlängerung der Abbindezeit aus. Beispiel 7 macht deutlich, daß es bei o.g. Polymerisationsbedingungen zu keiner Teilverseifung des Acrylamid kommt. Beispiele 8 und 9 machen den Einfluß des bevorzugten Molekulargewichtsbereiches (k-Wert) deutlich.

Formulierung der Zementschlämme:

15.8 ppg Dyckerhoff G

0.3% bwoc Polymer

0.065 gal/sk PNS

0.05 gal/sk anti-foaming agent

Tabelle 1

Copolymer	k-Wert	Konz. [% bwoc]	Temp. [° C]	Fließgrenze [lb/100ft <sup>2</sup> ]	plast. Viskosität [cp]	Wasserverlust [ml/30 min]	Abbindezeit 100 BC [h : min]
Beispiel 1	212	0.3	35	6	75	40	4:30
Beispiel 2	207	0.3	35	4	90	55	4:20
Beispiel 3	210	0.3	35	10	92	45	4:40
Beispiel 4	205	0.3	35	7	83	35	4:15
Beispiel 5	212	0.3	35	9	95	35	5:45
Beispiel 6	212	0.3	35	11	99	32	5:30
Beispiel 7	212	0.3	35	7	73	39	4:32
Beispiel 8	169	0.3	35	3	65	120	4:30
Beispiel 9	148	0.3	35	2	60	220	4:20
Vergleichs- beispiel 1	212	0.3	35	5	75	520	4:00
Vergleichs- beispiel 2	212	0.3	35	6	70	120	6:30
Vergleichs- beispiel 3	212	0.3	35	8	77	140	6:20

% bwoc

Konzentration „by weight of cement“, d.h. auf das Gewicht des Zements bezogen

30 BC

„Bearden Units of Consistency“, d.h. dimensionslose Größe für die Konsistenz der Zementschlämme

Fließgrenze, plastische Viskosität und Wasserverlust beziehen sich auf den konditionierten Zementschlamm bei 35°C.

Tabelle 2 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften von o.g. Beispielen laut API spec. 10 bei 176° C (350° F) im Stirring Fluid Loss Test Apparatus. Deutlich wird dabei, daß mit den erfindungsgemäßen Copolymeren eine sehr gute Wasserverlustreduzierung auch bei hohen Temperaturen erzielt werden kann. Bei diesen hohen Temperaturen reduzieren die in US-4 015 991 beanspruchten Polymere auf Basis teil-hydrolysierten Acrylamid-AMPS (= Copolymer aus Acrylsäure-Acrylamid-AMPS) den Wasserverlust nicht mehr in ausreichender, d.h. wirtschaftlicher Weise (Vergleichsbeispiel 1, 2 und 3).

- Formulierung der Zementschlämme:
- 15.8 ppg Dyckerhoff G
  - 0.7% bwoc polymer
  - 0.20 gal/sk PNS
  - 1.5 gal/sk HT Retarder
  - 35% bwoc silica flour
  - 0.05 gal/sk anti-foaming agent

Tabelle 2

Copolymer	k-Wert	Konz. [% bwoc]	Temperatur [° C]	Fließgrenze [lb/100ft <sup>2</sup> ]	plast. Viskosität [cp]	Wasserverlust [ml/30 min]
Beispiel 1	212	0.7	176	3	89	38
Beispiel 2	207	0.7	176	2	100	55
Beispiel 3	210	0.7	176	5	110	35
Beispiel 4	205	0.7	176	7	93	35
Beispiel 5	212	0.7	176	2	83	100
Beispiel 6	212	0.7	176	9	105	90
Beispiel 7	212	0.7	176	4	85	36
Beispiel 8	169	0.7	176	4	60	250
Beispiel 9	148	0.7	176	1	55	370
Vergleichs- beispiel 1	207	0.7	176	5	75	760
Vergleichs- beispiel 2	207	0.7	176	7	140	660
Vergleichs- beispiel 3	207	0.7	176	12	130	870

% bwoc      Konzentration „by weight of cement“, d.h. auf das Gewicht des Zements bezogen

BC      „Bearden Units of Consistency“, d.h. dimensionslose Größe für die Konsistenz der Zementschlämme

5

Fließgrenze, plastische Viskosität beziehen sich auf den konditionierten Zementschlamm bei 93°C (200° F).  
Wasserverlust wurde bei 176°C (350° F) ermittelt.

10

Tabelle 3 zeigt die wasserverlustreduzierenden Eigenschaften der erfindungsgemäßen Polymere über einen weiten Temperaturbereich (4°C bis 205°C) in Zementschlämmen unterschiedlicher Dichte, Salinität und basierend auf Zementqualitäten unterschiedlicher Herkunft. Die universelle Einsetzbarkeit der erfindungsgemäßen Polymere stellt einen wichtigen Beitrag zur Vereinfachung der weltweit eingesetzten Zementschlamm-Formulierungen dar. Die Zementschlämme wurden in einem dem Fachmann bekannten, gemäß API spec. 10 standardisierten, Verfahren hergestellt und ausgeprüft und beinhalten neben den wasserverlustreduzierenden Polymeren weitere, dem Fachmann geläufige Additive, welche zur Einstellung einer optimalen Zementschlämme standardmäßig verwendet werden. Es bedeuten

15

20

% bwoc      Konzentration „by weight of cement“, d.h. auf das Gewicht des Zements bezogen

25

ppg      Dichte der Zementschlämme , „pound per gallon“ = 0.1198 kg/l

gal/sk	Konzentration, „gallons per sack“, d.h. 1 Gallone(=3.785 Liter) flüssiges Additiv pro Sack Zement (entspricht 8,879 l/100 kg Zement)
PNS	Polynaphthalene Sulfonate
PMS	Polymelamine Sulfonate

Tabelle 3

Temp.	39°F	28°C 80°F	28°C 80°F	28°C 80°F	38°C 100°F	71°C 160°F	93°C 200°F	93°C 200°F	121°C 250°F	149°C 300°F	176°C 350°F	176°C 350°F	205°C 400°F
Zement	G	H	H	G	Raysut	H	H	Saudi	H	H	H	G	H
Dichte [ppg]	12	13	16.2	15.8	15.8	13	16.2	15.8	16.2	16.2	18.5	15.8	16.2
[kg/l]		1.56	1.94	1.89	1.89	1.56	1.94	1.89	1.94	1.94	2.22	1.89	1.94
Anmischwasser	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Salz	Meer	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw	Süßw
Copolymer, % bwoc	0.27	0.50	0.30	0.30	0.17	0.70	0.40	0.35	0.40	0.50	0.55	0.60	0.70
PNS, % bwoc	0.26	-	0.65	0.45	0.80	-	0.50	0.70	0.05	0.40	0.40	0.25	0.90
PMS, gal/sk	-	0.40	-	-	-	0.35	-	-	-	-	-	-	-
CaCl <sub>2</sub> , % bwoc	1.36	-	-	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bentonit, % bwoc	35.7 Extender	2.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignosulfonat, % bwoc	-	-	-	-	-	-	0.22	0.25	-	-	-	-	-
Na-Silikat, gal/sk	-	-	-	-	-	0.45	-	-	-	-	-	1.0	0.90
Synth. Verzögerer, gal/sk	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Lignin Derivat, % bwoc	-	-	-	-	-	-	-	-	0.20	-	1.2	-	-
Silica % bwoc	-	-	-	-	-	-	-	-	35	35	35	35	35



Temp.	39°F	28°C 80°F	28°C 80°F	28°C 80°F	38°C 100°F	71°C 160°F	93°C 200°F	93°C 200°F	121°C 250°F	149°C 300°F	176°C 350°F	176°C 350°F	205°C 400°F
Entschäumer, gal/sk	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Rheologie der kond. Zementschlämme													
Fließgrenze, (lb/100ft <sup>2</sup> )	51	12	26	6	5	16	6	12	7	11	9	8	9
Plast. Viskosität (cP)	279	22	99	75	39	31	87	70	119	99	133	89	85
Wasserverlust, (ml)	55	64	56	44	101	108	58	44	66	44	52	56	40

Die in Tabelle 4 angegebenen experimentellen Resultate zeigen, daß das erfindungsgemäße Copolymer als Zusatz in herkömmlichen wasserbasierenden Bohrflüssigkeiten auch bei einer hohen Temperatur von 375°F = 190°C sehr gute wasserverlustreduzierende Eigenschaften aufweist.

5

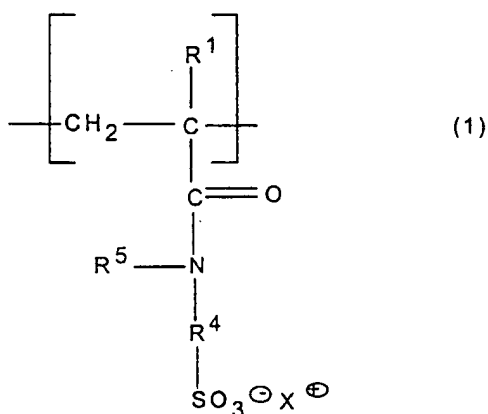
Tabelle 4

	Dichte	1,9 kg/l
	Wasser	Süßwasser
10		
	Copolymer	0.56 Gew.-%
	Bentonit (30 ppb) prehyd.	1.12 Gew.-%
	Tonstabilisator	2.24 Gew.-%
	Ligninsulfonat	2.52 Gew.-%
15	sulfoniertes synthetisches Polymer	1.4 Gew.-%
	Monoethanolamin	0.21 Gew.-%
	Kaliumhydroxid	pH=10
	Lignosulfonat	0.35 Gew.-%
	Ton	7 Gew.-%
20	Barit	bis 1,9 kg/l
	Rheologie nach Temperaturalterung im Rollerofen (16 h bei 375°F):	
	Fließgrenze (lb/100ft <sup>2</sup> )	23
25	plastische Viskosität (cP)	34
	10 min Gelstärke	40
	HTHP Wasserverlust (375°F/500 psi)	53 ml

## 5 Patentansprüche

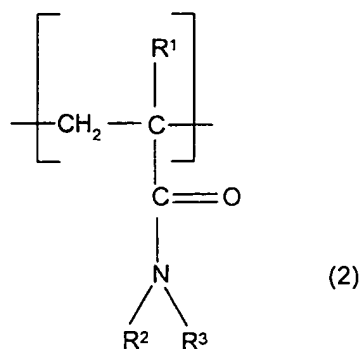
## 1. Copolymere, bestehend aus

(a) 1 - 99 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (1)



wobei  $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^4$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$  Alkylen,  $\text{R}^5$  =  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{22}$ -Alkyl oder Wasserstoff und  $\text{X}$  = Ammonium, Lithium, Natrium, Kalium, ein Amin oder ein Gemisch dieser Substanzen bedeuten und

(b) 99 - 1 Gew.-% Struktureinheiten der Formel (2)



wobei  $\text{R}^1$  = Wasserstoff oder Methyl,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  unabhängig

voneinander Wasserstoff oder C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Alkyl bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente b) nicht hydrolysiert ist, und daß die Copolymeren durch eine Lösungs-Fällungspolymerisation in einem nichtwässrigen Lösungsmittel oder einem wassermischbaren, organischen Lösungsmittel mit geringem Wassergehalt, welches ein Fällungsmittel für das Copolymer darstellt, hergestellt wurden.

5

10

15

20

25

30

2. Copolymere gemäß Anspruch 1 mit einem Molekulargewicht von 10.000 bis 10.000.000, bevorzugt von 500.000 bis 5.000.000, insbesondere von 1000.000 bis 4.000.000.

3. Copolymere gemäß Anspruch 1 und/oder 2, wobei das Copolymer aus  
 (a) 90 - 10 Gew.-% Einheiten der Formel (1) und  
 (b) 10 - 90 Gew.-% Einheiten der Formel (2) besteht.

4. Copolymere gemäß Anspruch 3, wobei das Copolymer aus  
 (a) 30 - 70 Gew.-% Einheiten der Formel (1) und  
 (b) 70 - 30 Gew.-% Einheiten der Formel (2) besteht.

5. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei unabhängig voneinander die Reste in Formel (1) und Formel (2) folgende Bedeutung haben:

$X^+ = \text{NH}_4^+$  oder  $\text{Na}^+$ ,

$R^1 = \text{H}$ ,  $R^5 = \text{H}$  und  $R^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,

$R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^5 = \text{H}$  und  $R^4 = -\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ ,

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3 = \text{H}$ ,

$R^1$  und  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ,

$R^1 = \text{CH}_3$ ,  $R^2$  und  $R^3 = \text{H}$ , oder

$R^1$  und  $R^2 = \text{H}$ ,  $R^3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3$ .

- 5
6. Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, gekennzeichnet durch einen k-Wert von 100 bis 300, insbesondere 150 bis 270, speziell 180 bis 250, gemessen in 0,5 Gew.-% Lösung in destilliertem Wasser.
7. Verfahren zur Zementation von Tiefbohrungen unter Verwendung einer Zementschlämme, welche folgende Komponenten enthält:
- a) Wasser unterschiedlicher Salinität
  - b) Zement
  - 10 c) Copolymer gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in einer Konzentration von 0,01 - 5 % bwoc, vorzugsweise 0,05 bis 0,9 % bwoc.
- 15 8. Verfahren gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Dispergatoren, Verzögerer, Beschleuniger, Extender, Entschäumer oder Silikatderivate als Hilfsadditive verwendet werden.
- 20 9. Verwendung der Copolymere gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 in wasserbasierenden Bohrlochflüssigkeiten.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No  
PCT/EP 98/07310

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F220/58 C08F220/54 C04B24/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F C04B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 515 635 A (S. PRABHAKARA RAO) 7 May 1985 cited in the application	
A	DE 33 02 168 A (HOECHST AG) 26 July 1984 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 May 1999

Date of mailing of the international search report

18/05/1999

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/07310

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4515635 A	07-05-1985	AU 564003 B	30-07-1987
		AU 3706684 A	26-09-1985
		CA 1228723 A	03-11-1987
		EP 0157055 A	09-10-1985
		US 4555269 A	26-11-1985
DE 3302168 A	26-07-1984	AT 17706 T	15-02-1986
		BR 8400263 A	28-08-1984
		CA 1228373 A	20-10-1987
		EP 0116671 A	29-08-1984
		JP 1695569 C	17-09-1992
		JP 3061835 B	24-09-1991
		JP 59138694 A	09-08-1984
		SU 1473720 A	15-04-1989
		US 4587283 A	06-05-1986

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. tionales Aktenzeichen  
PCT/EP 98/07310

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F220/58 C08F220/54 C04B24/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F C04B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

A	US 4 515 635 A (S. PRABHAKARA RAO) 7. Mai 1985 in der Anmeldung erwähnt	
A	DE 33 02 168 A (HOECHST AG) 26. Juli 1984 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Mai 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

18/05/1999

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/07310

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4515635 A	07-05-1985	AU 564003 B	30-07-1987
		AU 3706684 A	26-09-1985
		CA 1228723 A	03-11-1987
		EP 0157055 A	09-10-1985
		US 4555269 A	26-11-1985
DE 3302168 A	26-07-1984	AT 17706 T	15-02-1986
		BR 8400263 A	28-08-1984
		CA 1228373 A	20-10-1987
		EP 0116671 A	29-08-1984
		JP 1695569 C	17-09-1992
		JP 3061835 B	24-09-1991
		JP 59138694 A	09-08-1984
		SU 1473720 A	15-04-1989
		US 4587283 A	06-05-1986

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# Transmission Report

Date/Time  
Local ID  
Local Name  
Company Logo

2- 5-04;12:00PM  
580+251+3917  
HALLIBURTON LAW DEPT  
LAW DEPARTMENT

This document was confirmed.  
(reduced sample and details below)  
Document Size Letter-S

## HALLIBURTON

2600 SOUTH 2ND STREET • DUNCAN, OK 73536

February 5, 2004

Via Facsimile 713-335-2201


Chip Stover  
ICO Polymers North America, Inc.  
5333 Westheimer  
Houston, TX 77056

Dear Chip:

Per our conversation of this date, we have received your fax with the additional changes and agree that the same is acceptable.

Upon receipt of the signed agreement from you, we will have both originals of the agreement initialed and one (1) fully executed original sent back to you for your records.

Sincerely,

  
Robert A. Kent  
Sr. Attorney

RAK/k

Total Pages Scanned : 1 Total Pages Confirmed : 1

No.	Doc	Remote Station	Start Time	Duration	Pages	Mode	Comments	Results
1	663	87133352201--278934	2- 5-04;11:59AM	32"	1/ 1	EC		CP 14.4

Notes :

EC: Error Correct	RE: Resend	PD: Polled by Remote	MB: Receive to Mailbox
BC: Broadcast Send	MP: Multi-Poll	PG: Polling a Remote	PI: Power Interruption
CP: Completed	RM: Receive to Memory	DR: Document Removed	TM: Terminated by user
HS: Host Scan	HP: Host Print	FO: Forced Output	WT: Waiting Transfer
HF: Host Fax	HR: Host Receive	FM: Forward Mailbox Doc.	WS: Waiting Send

(U) (S) (C) (E) (F) (G) (H) (I) (J) (K) (L) (M) (N) (O) (P) (Q) (R) (S) (T) (U) (V) (W) (X) (Y) (Z) (AA) (AB) (AC) (AD) (AE) (AF) (AG) (AH) (AI) (AJ) (AK) (AL) (AM) (AN) (AO) (AP) (AQ) (AR) (AS) (AT) (AU) (AV) (AW) (AX) (AY) (AZ) (BA) (BB) (BC) (BD) (BE) (BF) (BG) (BH) (BI) (BJ) (BK) (BL) (BM) (BN) (BO) (BP) (BQ) (BR) (BS) (BT) (BU) (BV) (BW) (BX) (BY) (BZ) (CA) (CB) (CC) (CD) (CE) (CF) (CG) (CH) (CI) (CJ) (CK) (CL) (CM) (CN) (CO) (CP) (CQ) (CR) (CS) (CT) (CU) (CV) (CW) (CX) (CY) (CZ) (DA) (DB) (DC) (DD) (DE) (DF) (DG) (DH) (DI) (DJ) (DK) (DL) (DM) (DN) (DO) (DP) (DQ) (DR) (DS) (DT) (DU) (DV) (DW) (DX) (DY) (DZ) (EA) (EB) (EC) (ED) (EE) (EF) (EG) (EH) (EI) (EJ) (EK) (EL) (EM) (EN) (EO) (EP) (EQ) (ER) (ES) (ET) (EU) (EV) (EW) (EX) (EY) (EZ) (FA) (FB) (FC) (FD) (FE) (FF) (FG) (FH) (FI) (FJ) (FK) (FL) (FM) (FN) (FO) (FP) (FQ) (FR) (FS) (FT) (FU) (FV) (FW) (FX) (FY) (FZ) (GA) (GB) (GC) (GD) (GE) (GF) (GG) (GH) (GI) (GJ) (GK) (GL) (GM) (GN) (GO) (GP) (GQ) (GR) (GS) (GT) (GU) (GV) (GW) (GX) (GY) (GZ) (HA) (HB) (HC) (HD) (HE) (HF) (HG) (HH) (HI) (HJ) (HK) (HL) (HM) (HN) (HO) (HP) (HQ) (HR) (HS) (HT) (HU) (HV) (HW) (HX) (HY) (HZ) (IA) (IB) (IC) (ID) (IE) (IF) (IG) (IH) (II) (IJ) (IK) (IL) (IM) (IN) (IO) (IP) (IQ) (IR) (IS) (IT) (IU) (IV) (IW) (IX) (IY) (IZ) (JA) (JB) (JC) (JD) (JE) (JF) (JG) (JH) (JI) (JJ) (JK) (JL) (JM) (JN) (JO) (JP) (JQ) (JR) (JS) (JT) (JU) (JV) (JW) (JX) (JY) (JZ) (KA) (KB) (KC) (KD) (KE) (KF) (KG) (KH) (KI) (KJ) (KK) (KL) (KM) (KN) (KO) (KP) (KQ) (KR) (KS) (KT) (KU) (KV) (KW) (KX) (KY) (KZ) (LA) (LB) (LC) (LD) (LE) (LF) (LG) (LH) (LI) (LJ) (LK) (LL) (LM) (LN) (LO) (LP) (LQ) (LR) (LS) (LT) (LU) (LV) (LW) (LX) (LY) (LZ) (MA) (MB) (MC) (MD) (ME) (MF) (MG) (MH) (MI) (MJ) (MK) (ML) (MM) (MN) (MO) (MP) (MQ) (MR) (MS) (MT) (MU) (MV) (MW) (MX) (MY) (MZ) (NA) (NB) (NC) (ND) (NE) (NF) (NG) (NH) (NI) (NJ) (NK) (NL) (NM) (NN) (NO) (NP) (NQ) (NR) (NS) (NT) (NU) (NV) (NW) (NX) (NY) (NZ) (OA) (OB) (OC) (OD) (OE) (OF) (OG) (OH) (OI) (OJ) (OK) (OL) (OM) (ON) (OO) (OP) (OQ) (OR) (OS) (OT) (OU) (OV) (OW) (OX) (OY) (OZ) (PA) (PB) (PC) (PD) (PE) (PF) (PG) (PH) (PI) (PJ) (PK) (PL) (PM) (PN) (PO) (PP) (PQ) (PR) (PS) (PT) (PU) (PV) (PW) (PX) (PY) (PZ) (QA) (QB) (QC) (QD) (QE) (QF) (QG) (QH) (QI) (QJ) (QK) (QL) (QM) (QN) (QO) (QP) (QQ) (QR) (QS) (QT) (QU) (QV) (QW) (QX) (QY) (QZ) (RA) (RB) (RC) (RD) (RE) (RF) (RG) (RH) (RI) (RJ) (RK) (RL) (RM) (RN) (RO) (RP) (RQ) (RR) (RS) (RT) (RU) (RV) (RW) (RX) (RY) (RZ) (SA) (SB) (SC) (SD) (SE) (SF) (SG) (SH) (SI) (SJ) (SK) (SL) (SM) (SN) (SO) (SP) (SQ) (SR) (SS) (ST) (SU) (SV) (SW) (SX) (SY) (SZ) (TA) (TB) (TC) (TD) (TE) (TF) (TG) (TH) (TI) (TJ) (TK) (TL) (TM) (TN) (TO) (TP) (TQ) (TR) (TS) (TT) (TU) (TV) (TW) (TX) (TY) (TZ) (UA) (UB) (UC) (UD) (UE) (UF) (UG) (UH) (UI) (UJ) (UK) (UL) (UM) (UN) (UO) (UP) (UQ) (UR) (US) (UT) (UU) (UV) (UW) (UX) (UY) (UZ) (VA) (VB) (VC) (VD) (VE) (VF) (VG) (VH) (VI) (VJ) (VK) (VL) (VM) (VN) (VO) (VP) (VQ) (VR) (VS) (VT) (VU) (VV) (VW) (VX) (VY) (VZ) (WA) (WB) (WC) (WD) (WE) (WF) (WG) (WH) (WI) (WJ) (WK) (WL) (WM) (WN) (WO) (WP) (WQ) (WR) (WS) (WT) (WU) (WV) (WW) (WX) (WY) (WZ) (XA) (XB) (XC) (XD) (XE) (XF) (XG) (XH) (XI) (XJ) (XK) (XL) (XM) (XN) (XO) (XP) (XQ) (XR) (XS) (XT) (XU) (XV) (XW) (XX) (XY) (XZ) (YA) (YB) (YC) (YD) (YE) (YF) (YG) (YH) (YI) (YJ) (YK) (YL) (YM) (YN) (YO) (YP) (YQ) (YR) (YS) (YT) (YU) (YV) (YW) (YX) (YZ) (ZA) (ZB) (ZC) (ZD) (ZE) (ZF) (ZG) (ZH) (ZI) (ZJ) (ZK) (ZL) (ZM) (ZN) (ZO) (ZP) (ZQ) (ZR) (ZS) (ZT) (ZU) (ZV) (ZW) (ZX) (ZY) (ZZ)

THIS PAGE BLANK (USPTO)